Ueber das

Hydrazinhydrat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Heinrich Schulz
aus Darmstadt.

MÜNCHEN
Jos. Ant. Finsterlin
1890.

Ueber das

Hydrazinhydrat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Heinrich Schulz
aus Darmstadt.

MÜNCHEN
Jos. Ant. Finsterlin
1890.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde im kgl. Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer ausgeführt.

Sei es mir vergönnt an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Th. Curtius für seine freundliche Unterstützung, die er mir mit Rath und That geleistet hat, sowie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. O. Fischer meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0050

Ueber das

Hydrazinhydrat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Heinrich Schulz
aus Darmstadt.

MÜNCHEN
Jos. Ant. Finsterlin
1890.

Im Anschluss an die von Curtius und Jay im Journal für praktische Chemie Band 39 Heft 1 erschienene Arbeit, über das Hydrazin, veranlasste mich Herr Dr. Curtius, das Hydrat des Hydrazins einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, im Speciellen dessen Moleculargrösse festzustellen.

Um letzteres zu erreichen, sollte namentlich das Studium der Verbindungen des Hydrazins mit Halogenwasserstoffsäuren in Betracht gezogen werden.

Curtius und Jay[1]) hatten nämlich schon gefunden, dass das Hydrazin sich gewöhnlich mit zwei Molecülen einer einbasischen Säure, resp. mit einem Molecül einer zweibasischen Säure verbindet. Erhitzt man nun Diammoniumbichlorid $N_2H_4\,2HCl$ auf 180°, so spaltet dieser Körper die Hälfte seiner Säure ab und geht in das Monochlorid des Diammoniums über, in N_2H_4HCl.

Es ist mir nun einerseits gelungen, durch fractionirte Destillation das Hydrazinhydrat als vollkommen constant siedenden und unveränderlichen Körper von der Zusammensetzung $N_2H_4H_2O$ darzustellen und die Moleculargrösse dieser Verbindung durch directes Vergasen zu ermitteln, andrerseits eine Methode zu finden, nach welcher die sogenannten halbhalogenisirten Salze des Diammoniums mit Leichtigkeit gewonnen werden können; nämlich durch die Einwirkung der Halogene auf Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung. Es wurde ferner die Moleculargrösse der sämmtlichen halogenwasserstoffsauren Diammoniumsalze nach der Methode von Raoult durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser festzustellen versucht, wobei die Vergleichung mit der unmittelbar gefundenen Moleculargrösse des Hydrazinhydrates durch Vergasung ganz besonderes Interesse beansprucht.

---

1) Journal für prakt. Chemie Band 39, Heft 1, Seite 36.

Darstellung von Hydrazinhydrat aus Diammoniumsalzen.

Als Ausgangsmaterial für Hydrazinhydrat diente hauptsächlich das prächtig krystallisirende Hydrazinsulfat, welches nach der Methode von Curtius und Jay aus Triazoessigsäure dargestellt wurde. Curtius und Jay haben die Eigenschaften dieser Verbindung schon beschrieben. Herr Professor Dr. Oebecke hatte die Güte, dieselben im hiesigen mineralogischen Institut messen zu lassen.

Messung der Krystalle von Hydrazinsulfat und Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

a) Messung der Krystalle:

Krystalle sind rhombisch a : b : c = 0,74532 : 1 : 0,82825

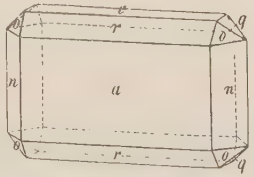
Beobachtete Formen:

a (100) $\infty \breve{P} \infty$, c (001) OP, r (101) $P \infty$, q (011) $\breve{P} \infty$,
n (120) $\infty \breve{P} 2$, o (121) $2 \breve{P} 2$

Figur tafelig nach (100), farblos, wasserklar

	gemessen	berechnet
c : r = (001) : (101) =	48° 1′	—
q : c = (011) : (001) =	39° 38′	—
a : n = (100) : (120) =	56° 21′	56° 9′
c : o = (001) : (121) =	63° 32′	63° 19′

Spaltbar vollkommen nach dem Makropinakoïd. Ebene der optischen Axen parallel (001), erste Mittellinie die Brachydiagonale, der spitze Axenwinkel in Oel für Natriumlicht 79° 2′.

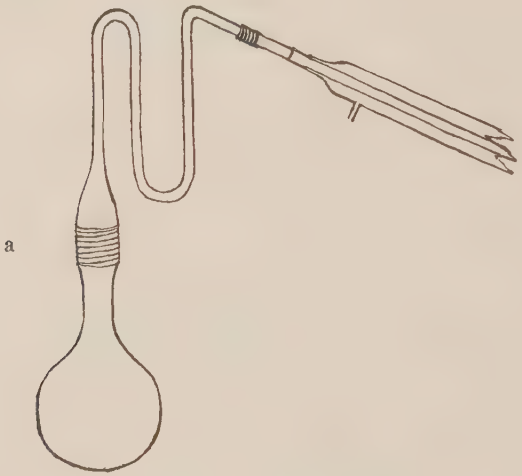


b) Moleculargewichtsbestimmung des Hydrazinsulfates:

angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
1. 0.0458	0.3094	5.26	5.175	0.085
2. 0.0906	0.61216	5.26	5.075	0.185
3. 0.1419	0.9587	5.26	4.96	0.30

berechnet auf $N_2H_4H_2SO_4$	berechnet auf $\frac{N_2H_4H_2SO_4}{2}$	gefunden
1. M = 130	65	69.16
2. M = 130	65	62.871
3. M = 130	65	60.705

Hundert Gramm reines Aetzkali wurden in 250 Gramm Wasser gelöst und mit der kalten Lösung 100 Gramm fein gepulvertes Hydrazinsulfat in dem nebenstehenden Apparate vermischt und der Destillation unterworfen. Der Destillationsapparat



a und b Schraubenverschluss

nebst Kühler besteht ganz aus reinem Silber und kann unter Vermeidung jedes Dichtungsmittels luftdicht zusammengeschraubt werden. Das silberne Destillationsgefäss fasst nahezu ein Liter Flüssigkeit, die u förmige Biegung verhindert jedes Uebers pritzen von alkalischer Lauge in das Kühlrohr. Beim Vermischen von Salz und Lauge findet beträchtliche Wärmeentwicklung statt, man darf desshalb die Concentration der Kalilauge nicht weiter steigern. Am besten wird das Hydrazinsulfat mit wenig Wasser in dem Destillationsgefäss befeuchtet. Man destillirt, nachdem der Kolben durch eine Asbestschale gegen die Einwirkung der Flammen geschützt worden ist, unter zeitweiliger Erhitzung der knieförmigen Biegung, bis kein Tropfen Flüssigkeit den Kühler mehr verlässt.

Die Operation nimmt auffallend viel Zeit in Anspruch, etwa 5 bis 6 Stunden, trotz der ausgezeichneten Wärmeleitung des Silbers und selbst wenn man die Asbestschale mit einem Dreibrenner erhitzt. Das übergegangene Destillat, dessen Menge

etwa 280 ccm beträgt, wird nun aus einem Glasgefäss fractionirt, welches mit einem silbernen Kühlrohr derart verbunden wird, dass die Flüssigkeit den nöthigen Gummistopfen nicht berühren kann. Ausserdem hat man darauf zu achten, dass der Gummiverschluss (Kork ist gänzlich zu vermeiden), durch welchen das Thermometer in den Dampf der Flüssigkeit geführt wird, sich recht hoch über der Stelle befindet, an welcher die Hydrazindämpfe überfliessen.

Es ergibt sich die überraschende Thatsache, dass nur ganz kleine Mengen Hydrazinhydrat mit den Wasserdämpfen übergerissen werden, so lange noch eine grössere Menge Wasser im Kolben vorhanden ist. Mehr als $^2/_3$ der ganzen Menge gehen über, ehe das Thermometer über 100° steigt; diese Flüssigkeitsmenge enthält nur $^1/_2$% an freier Basis, wie aus den unten angeführten Versuchen hervorgeht. Zwischen 100° und 106° destillirt eine Flüssigkeit über, welche nicht viel mehr als 1% Hydrazin enthält. Das Destillat, welches zwischen 106° und 117° überging, enthielt $11^1/_2$% Hydrazin, also eine noch verhältnissmässig sehr geringe Menge, während in der zwischen 117° und 119° gewonnenen Menge 60 – $62^1/_2$% Hydrazin sich befinden. Der Gehalt des bei 119° constant siedenden Hydrates an freier Basis betrug 64%.

Bestimmung des Gehaltes an N_2H_4 in der wässerigen Lösung, welche bei der Darstellung des Hydrazinhydrates zwischen 100° und 119° übergeht.

a) Destillat bei 100°

1. 3 g Destillat verbraucht 4.2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure
2. 3 g „ „ 4.1 ccm „ „
3. 3 g „ „ 4.2 ccm $^1/_{10}$ Norm. H_2SO_4

Procentgehalt des Destillates bei 100° an N_2H_4

gefunden	im Mittel
1) 0.448% N_2H_4	
2) 0.4373% „	0.4444% N_2H_4
3) 0.448% „	

b) Destillat von 100° bis 106°

1. 1 g Destillat verbraucht 3.2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure
2. 1 g „ „ 3.4 ccm „ „ „
3. 1 g „ „ 3.5 ccm „ „ „

Procentgehalt des Destillates von 100° bis 106° an N_2H_4

1. 1.024% N_2H_4 im Mittel
2. 1.088% „ 1.0773% N_2H_4
3. 1.120% „

c) Destillat von 106° bis 117°

1. 1 g Destillat verbraucht 36.4 ccm $^1/_{10}$ Normal H_2SO_4
2. 1 g „ „ 36.6 ccm „ „

Procentgehalt des Destillates von 106° bis 117° an N_2H_4

1. 11.648% N_2H_4 im Mittel
2. 11,712% „ 11.8% N_2H_4

d) Destillat von 117° bis 119°

1. 0.915 g Destillat verbraucht 171 ccm $^1/_{10}$ Norm. H_2SO_4
2. 0.9975 g „ „ 192.4 ccm „ „
3. 0.8490 g „ „ 166.1 ccm „ „

Procentgehalt des Destillates von 117° bis 119° an N_2H_4

1. 59.8% N_2H_4 im Mittel
2. 61.72% „ 61.39% N_2H_4
3. 62.67% „

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass, trotzdem der Siedepunkt des Wassers und des Hydrazinhydrates nur 19° auseinander liegt, die beiden Flüssigkeiten aus einem gewöhnlichen Kolben sich mit Leichtigkeit vollkommen scheiden lassen.

Man theilt die Fractionen des Destillates am besten in folgender Weise ein:

I. bis 101°
II. 101° bis 104°
III. 104° bis 117°
IV. 117° bis constanten Siedepunkt.

Die vierte Fraction enthält wie aus obigen Versuchen hervorgeht, schon nahezu reines Hydrazinhydrat. Bei viermaligem Fractioniren entspricht die Ausbeute nahezu der berechneten Menge. Man erhält aus 100 g Hydrazinsulfat etwa 36 g Hydrazinhydrat von constantem Siedepunkt 119°.

Die Stickstoffbestimmung des Hydrazinhydrates wurde nach Dumas und die Wasserstoffbestimmung durch Verbrennen mit CuO im offenen Rohre ausgeführt.

Stickstoffbestimmungen nach Dumas:

1. 0.095 g gaben mit CuO verbrannt bei 12° Celsius und 749 mm Druck 45 ccm Stickstoff; entsprechend 0.0526365 g N bei 0° und 760 mm Barometerstand.

2. 0.122 g geben mit CuO verbrennt bei 13° Celsius und 746 mm Druck 58.2 ccm Stickstoff; entsprechend 0.0675003 g N bei 0° und 760 mm Druck.
3. 0.0899 g gaben mit CuO verbrannt bei 13° Celsius und 740 mm Druck 43.2 ccm N; entsprechend 0.04969296 N bei 0° und 760 mm Druck.

berechnet auf $N_2H_4H_2O$	gefunden	im Mittel
$N = 14$ — 56%	1. 55.406% N	
	2. 55.32% N	55.332 N %
	3. 55.27%	

Wasserstoffbestimmungen:

1. 0.1635 g Hydrazinhydrat gaben mit CuO verbrannt 0.1695 g Wasser; entsprechend 0.018833 Wasserstoff.
2. 0.219 g Hydrazinhydrat gaben mit CuO verbrannt 0.2335 g Wasser; entsprechend 0.025944 H.

gefunden für $N_2H_4H_2O$	im Mittel	berechnet
1. 11.518% H	11.679 H	12%
2. 11,84% H		

berechnet auf $N_2H_4H_2O$ in %		gefunden in %		
$N_2 = 56\%$	$N_2 = 28$	$N_2 = 55.332$ und	55.94*	*(Stickstoffbest.) nach Curtius mit $PtCl_4$.
$H_6 = 12\%$	$H_6 = 6$	$H_6 = 11.679$ und	11.679	
$O = 32\%$	$O_1 = 16$	$O_1 = 32.989$ und	32.381	
100	$M = 50$	100.000	100.000	

Das Hydrazinhydrat besitzt die Zusammensetzung $N_2H_4H_2O$, wie aus den obigen Bestimmungen hervorgeht.

Ich habe zunächst Bestimmungen des Gehaltes an freier Basis mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäurelösung ausgeführt. Bei Gelegenheit dieser Titrationen wurde das Verhalten des Hydrazinhydrates gegen die Indicatoren geprüft und mit dem entsprechenden Verhalten des Ammoniak verglichen.

Verhalten des Hydrazinhydrates gegen Indicatoren mit Ammoniak verglichen.

Es verhielt sich:

Hydrazinhydrat.	Ammoniak.
Phenolphtaleïn. Die rothe fluorescirende Lösung ergab auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure eine farblose, etwas trüblich schimmernde Flüssigkeit. Der Farbenumschlag war nicht scharf.	Phenolphtaleïn. Die rothgefärbte Flüssigkeit ergab auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure eine farblose Lösung.

Methylorange. Die schwach gefärbte Lösung ergab auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure einen tiefrothen Farbenton. Umschlag scharf.

Methylorange. Die ammoniakalische Lösung ward mit Methylorange gefärbt auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure nelkenroth.

Cochenille. Die violett carminrothe Färbung der hydrazinhaltigen Lösung wurde auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure rothgelb.

Cochenille. Farbenumschlag in gelbroth.

Corallin. Auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal H_2SO_4 zur Hydrazin-Lösung trat ein Farbenumschlag von dunkelroth zu blassgelb ein.

Corallin. Analog.

Tropaeolin. 1 : 1000. Die rothe Flüssigkeit schlug bei Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure Lösung plötzlich in gelblichen Farbenton um.

Tropaeolin. Analog.

Fluorescein. 1 : 1000. Die fluorescirende Hydrazin-Lösung wurde auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gelb, wobei die Fluorescenz verschwand.

Fluorescein. Analog.

Das Resultat der Untersuchungen mit den verschiedenen Indicatoren wäre in Folge dessen dahin zu fassen, dass alle Indicatoren ausser Phenolphtaleïn brauchbar sind. Der Farbenumschlag bei Phenolphtaleïn ist nicht scharf genug, um bei Hydrazintitrationen benutzt werden zu können. Es mag dies wohl seinen Grund darin haben, dass Hydrazinhydrat an der Luft energisch Kohlensäure anzieht, und bei kohlensauren Salzen Phenolphtaleïn als Indicator nicht angewendet werden kann. Die Titrationen mit den anderen Indicatoren ergaben scharfe Farbenumschläge, nur war der erhaltene Farbenton bei Cochenille und Methylorange etwas tiefer wie bei den Ammoniaktitrationen. Am besten war Lakmus als Indicator zu verwenden.

Der Prozess des Titrirens vollzieht sich nach der einfachen Gleichung: $N_2H_4H_2O + H_2SO_4 = N_2H_4H_2SO_4 + H_2O$

Bestimmung des Gehaltes an N_2H_4 durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure.

Procentgehalt des Destillates von constantem Siedepunkt 119° Cels.

1. 0.7285 g Substanz verbraucht 147.1 ccm $^1/_{10}$ Normal Schwefels.
2. 0.7265 g „ „ 145.2 ccm „ „

gefunden N_2H_4	berechnet auf $N_2H_4H_2O$
1. 64.61%	64% N_2H_4
2. 63.95%	

Ferner wurde die Bestimmung des Stickstoffgehalts des Hydrazinhydrates mittelst einer sauren Platinchloridlösung ausgeführt. Hydrazinhydrat und Platinchlorid setzen sich in saurer Lösung nach der Gleichung:

$$2PtCl_4 + N_2H_4H_2O = 2PtCl_2 + 4HCl + N_2 + H_2O$$

in Platinchlorür und Stickstoff um.[1]) Die Bestimmung wurde in dem von Curtius[2]) beschriebenen Apparate zur Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege ausgeführt.

1. 0.0595 g Hydrazinhydrat gaben mit $PtCl_4$ und verdünnter Salzsäure gekocht bei 15° Celsius und 750 mm Druck 28.6 ccm Stickstoff; entsprechend 0.033050 g Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck.
2. 0.0570 g auf dieselbe Weise behandelt gaben bei 16° Celsius und 749.5 mm Druck 28 ccm Stickstoff; entsprechend 0.032186 g N bei 0° 760 mm Druck.
3. 0.059 g auf dieselbe Weise behandelt gaben bei 13° Celsius und 749 mm Druck 23 ccm N, entsprechend 0.034935 g N bei 0° und 760 mm Barom.

berechnet auf $N_2H_4H_2O$	gefunden N	im Mittel
N = 14 = 56%	1. 54.54%	
	2. 56.46%	55.94%
	3. 55.82%	

Moleculargewichtsbestimmung:

a) Nach der Methode von Hofmann durch Vergasen des Körpers im luftleeren Raum. Berechnung nach der Formel im Beilstein:

1. a) S = 0.0852 — von dem Niveau des Hg
   b) Barometerstand 738 mm — in der Wanne bis zur
   c) Temp. der Luft 20° Cels. — unteren Korkfläche bei
   d) Höhe der Quecksilbersäule — 25° Cels. = 215 mm

1) Curtius und Jay Journ. pr. Ch. Band 39, Heft 1, Seite 38.
2) Curtius Habilitationsschrift Seite 46.

e) Höhe der Quecksilbersäule von der untersten Korkfläche bis zum Stand des Hg in der Röhre nach dem Versuch bei $100^0 = 168$ mm

f) Volumen des vergasten Körpers 113.8 ccm

g) Temp. der Heizflüssigkeit (H_2O) $= 100^0$

berechnet für $N_2H_4H_2O$	gefunden
D = 1.731	1.69
M = 50	48.7903

2. a) = 0.0889
   b) = 737 mm
   c) = 20^0 Cels.
   d) = 218 mm bei 25^0 Cels.
   e) = 168 mm bei 100^0 Cels.
   f) = 115.2 ccm g) = 100^0

berechnet für $N_2H_4H_2O$	gefunden
D = 1.731	1.79 = D
M = 50	51.6773 = M

3. a) = 0.0897 b) = 737 mm
   c) = 19^0 Cels.
   d) = 229 mm bei 25^0 Cels.
   e) = 149 mm bei 100^0 Cels.
   f) = 117
   g) = 109^0 Cels.

berechnet für $N_2H_4H_2O$	gefunden
D = 1.731	D = 1.714
M = 50	M = 49.4831

Die Dampfdichte im Mittel aus den drei Versuchen 1.7313 Moleculargewicht im Mittel 49.9839.

b) Nach der Methode von Victor Meyer durch Vergasen des Hydrazinhydrates im Anilinbad und Messen des verdrängten Luftvolumens.

1. S = 0.0837 g; V = 76 ccm bei 736 mm und 22^0 Celsius
2. S = 0.0540 g; V = 59 ccm bei 736 mm und 22^0 Celsius

berechnet	gefunden		im Mittel
D = 1.731	D = 1) 0.97852	2) 0.81468	0.8966
M = 50	M = 28.25	23.52	25.88

Im Diphenylamindampf:

1. S = 0.0529 g
   V = 31.4 ccm
   Barometerst. 741 mm
   Temperatur 18^0 Cels.
2. S = 0.0792 g
   V = 51.8 ccm
   Barometerst. 741 mm
   Temperatur 19^0 Cels.

berechnet	gefunden		im Mittel
D = 1.731	D = 1) 1.460	2) 1.3311	1.3955
M = 50	M = 42.15	38.43	40.29

Im Schwefelbad:

1. S = 0.0664
   V = 54 ccm
   Barometerst. 734 mm
   Temperatur 19° Cels.

2. S = 0.0732
   V = 59 ccm
   Barometerst. 734 mm
   Temperatur 19° Cels.

berechnet	gefunden		im Mittel
D = 1.731	D = 1) 1.0814	2) 1.0900	1.0857
M = 50	M = 31.22	31.47	31.345

Moleculargewichtsbestimmung des Hydrazinhydrats durch Gefrierpunktserniedrigung

angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
1. 0.2162	1.4687	5.26	4.86	0.40
2. 0.4037	2.7174	5.26	4.53	0.73
3. 0.7495	5.04509	5.26	3 915	1.345

berechnet für $N_2H_4H_2O$	gefunden
1. M = 50	69.73
2. M = 50	70.718
3. M = 50	71.25

Die Moleculargrösse des Hydrazinhydrates wurde durch directes Vergasen im Vacuum bei 100° nach Hofmann, durch Erhitzen der Substanz im Anilin-, Diphenylamin-, Schwefel- und Bleibad bei gewöhnlichem Druck nach Victor Meyer zu ermitteln gesucht. Ferner wurde die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch $N_2H_4H_2O$ zu ermitteln gesucht.

Es ergab sich hierbei folgendes:

1. bei 100° im Vacuum kommt dem Hydrazinhydrat die Zusammensetzung $N_2H_4H_2O$ = 50 zu,
2. bei 170° unter gewöhnlichem Druck entspricht die Moleculargrösse der Verbindung genau der Hälfte von derjenigen bei 100° im Vacuum.

Es geht daraus hervor, dass die Substanz bei dieser Temperatur und gewöhnlichem Druck sich in dem Zustande vollständiger Dissociation in freies Diamid und ein Molecul Wasser befindet. Bei höherer Temperatur nimmt, wie aus vorstehenden Versuchen hervorgeht, die Moleculargrösse merkwürdiger Weise wieder zu, obwohl bei Temperaturen von 300° bis 400° unter gewöhnlichem Druck die Moleculargrösse 50 nicht wieder erreicht wird. Im Bleibad, dessen Temperatur nicht gemessen

werden konnte, welche eventuell mehrere 100° höher liegen konnte, als diejenige des siedenden Schwefels, wurden bei gewöhnlichem Luftdruck in zwei Versuchen auffallend hohe Zahlen erhalten, Zahlen, welche ungefähr dem doppelten Molecul des nicht dissociirten Hydrazinhydrates entsprechen. Aus dem Grunde, dass die Temperatur, welcher das Hydrazinhydrat bei diesen letzten Versuchen ausgesetzt war, nicht gemessen werden konnte, glaube ich diesen Versuchen keinen besonderen Werth beilegen zu dürfen. Thatsache bleibt, dass bei Temperaturen, welche über 170° liegen, die Grösse des Moleculs steigt, resp. die bei 170° und unter gewöhnlichem Druck vollständig stattfindende Dissociation verringert wird.

Während das Hydrazinhydrat beim Erhitzen unter Umständen dissociirt ergab die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch Hydrazinhydrat, dass die Verbindung in wässriger Lösung die Moleculargrösse 68 besitzt, also der Zusammensetzung $N_2H_4 2H_2O$ entspricht, eine Zusammensetzung, welche man für ein Hydrat des Diamids a priori postulirt hatte.

Das Hydrazinhydrat bildet eine stark lichtbrechende, etwas schwer bewegliche, an der Luft deutlich rauchende Flüssigkeit, welche bei 739.5 mm Barometer und 18.5° Celsius siedet. Reines Hydrazinhydrat verändert sich in geschlossenen Gefässen nicht und besitzt einen schwachen, höchst eigenthümlichen Geruch, welcher an Ammoniak nicht erinnert. Stark corrodirende Eigenschaften sind ihm eigenthümlich. Kochendes Hydrazinhydrat greift sogar Glas an, es schmeckt laugenartig und hinterlässt auf der Zunge ein brennendes Gefühl. Hydrazinhydrat ist hygroscopisch und zieht Kohlensäure der Luft an. Es mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, dagegen nicht mit Aether, Chloroform und Benzol. Es erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche noch unterhalb — 40° wieder in den flüssigen Zustand übergeht. Trotzdem der Körper Wasser anzieht, sinkt ein Tropfen Hydrazinhydrat, welchen man in einen Cylinder mit Wasser fallen lässt, zu Boden und bleibt, ohne sich mit der Flüssigkeit zu mischen, stundenlang liegen. Das spezifische Gewicht von Hydrazinhydrat vom Siedepunkt 118° betrug (nach Westphal) bei 21° Celsius 1.03, Hydrazinhydrat vom Siedepunkt 118.5° bei derselben Temperatur 1.0305. Wenn Hydrazinhydrat mit Wasser gemischt überdestillirt, so beobachtet man häufig, dass die aus dem Kühlrohr in eine gläserne

Vorlage fallenden Tropfen, ehe sie sich loslösen eine eigenthümlich lang gezogene Form annehmen und die Glaswandung kaum zu benetzen scheinen. Hydrazinhydrat entfärbt Lakmus- und Curcumapapier ausserordentlich stark. Bringt man einen Tropfen der Verbindung unter eine geräumige Glasglocke, in deren oberem Theil sich ein trockenes Stück Curcumapapier befindet, so wird letzteres schnell gebräunt, obwohl man durch den Geruch von der Verbreitung des Diamids in der Atmosphäre der Glocke nichts wahrnehmen kann.

Ueber das Diamid.

Aus dem Hydrazinhydrat lässt sich die wasserfreie Base nur ausserordentlich schwierig gewinnen. Tropft man das Hydrat auf fein gepulvertes Baryumoxyd, welches sich in einem Fractionskölbchen befindet, so erhitzt sich die Masse sehr stark, wenn man aber das Kölbchen erhitzt, so destillirt die angewandte Menge $N_2H_4H_2O$ vom Siedepunkt 119° unverändert über. Durch wiederholtes Destilliren über BaO wird aber doch offenbar ein Theil des Wassers zurückgehalten, was man daran erkennt, dass die Destillate immer stärker an der Luft zu rauchen beginnen, als es das gewöhnliche Hydrazinhydrat thut. Im geschlossenen Rohre wird die Verbindung durch BaO bei 100° schon sehr merklich zerlegt. Steigert man die Temperatur bis 170°, so muss die Zerlegung jedenfalls eine vollständige sein, da die Moleculargewichtsbestimmung bei dieser Temperatur schon unter gewöhnlichem Druck eine vollständige Dissociation des Hydrazinhydrates ergeben hat. Nach dem Oeffnen der Rohre entweicht unter grossem Druck die freie Base als weisser Rauch. Soviel ist durch diese Versuche sichergestellt, dass die Verbindung N_2H_4 bei Sommertemperatur ein Gas ist. Das freie Diamid besitzt den höchst eigenthümlichen Geruch, welcher bei dem Hydrat nur in sehr geringem Masse bemerkbar wird, in höchst penetranter Weise. Weitere Versuche mit der Verbindung N_2H_4 sind noch nicht angestellt worden.

Ueber die Verbindungen des Hydrazins mit Halogenwasserstoffsäuren.

Man kann auf zweierlei Art zu halogenwasserstoffsauren Diammoniumsalzen gelangen, indem man entweder das freie Hydrazinhydrat mit der betreffenden Säure neutralisirt, oder indem man die freien Halogene auf Hydrazinhydrat in alkoholischer oder Chloroformlösung einwirken lässt. In letzterem Falle

wird zunächst ein Theil des Hydrazinhydrates unter Stickstoffentwicklung zersetzt, es bildet sich aus dem Halogen die betreffende Wasserstoffsäure und diese vereinigt sich mit dem noch übrigen Hydrazinhydrat zu einem Diammoniumsalz. Es entstehen nach der ersten Reaction vorwiegend Salze, welche zwei Molecule Säure enthalten, dagegen durch Einwirkung der der freien Halogene auf Hydrazinhydrat vorwiegend sogenannte halbhalogenisirte Verbindungen.

Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Hydrazinhydrat.

Das mit Wasser verdünnte Hydrazinhydrat wurde entweder mit der betreffenden Halogenwasserstoffsäure versetzt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, und hierauf über Kali verdunsten gelassen, oder es wurde in alkoholischer Lösung die Säure zugesetzt und aus der stark sauren Flüssigkeit die Salze durch Aether gefällt, über Kali getrocknet und analysirt.

Nach der ersten Methode entstehen durch die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure auf Hydrazinhydrat Salze mit zwei Moleculen Säure $N_2H_4 2HR$, Jodwasserstoffsäure bildet dagegen nur das halbhalogenwasserstoffsaure Salz $N_2H_4 HR$. Die Methode zwei führt bei Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure zu den halbhalogenwasserstoffsauren Salzen, bei Fluorwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure führt dieselbe zu den Salzen mit 2 Moleculen Säure.

Die Salze des Hydrazins mit 2 Moleculen Säure sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, dagegen fast unlöslich in Alkohol. Die halbhalogenwasserstoffsauren Salze sind ebenfalls in Wasser und warmem Alkohol leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiren sie in grossen Krystallen, von meist spiessiger Form. In Aether sind beide Arten unlöslich. Die Salze mit 2 Moleculen Halogenwasserstoffsäure krystallisiren im regulären System. Sie erweisen sich im polarisirten Licht zwischen gekreuzten Nicols als isotrop. Das Bichlorid, das einzig bis jetzt bekannte halogenwasserstoffsaure Salz ist früher schon als regulär erkannt worden.

Diammoniumbifluorid $N_2H_4 2HFl$.

Es entsteht beim Eindunsten der wässerigen Lösung von Hydrazinhydrat mit Fluorwasserstoffsäure oder fällt auf Zusatz reiner Fluorwasserstoffsäure zu einer alkoholischen Lösung von

Hydrazinhydrat sofort aus. Schmilzt bei 105° und scheint im Gegensatz zu den übrigen Salzen unzersetzt zu sublimiren. Die auf beide Arten entstandenen Verbindungen wurden der Analyse unterworfen und führte dieselbe zu der Zusammensetzung $N_2H_4 2HFl$.

Durch Eindampfen von Hydrazinhydrat mit HFl erhaltenes Salz.

Fluorbestimmung. Durch Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium aus einer mit kohlensaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit.

0.1138 g ergaben 0.1243 g Fluorcalcium entsprechend 0.060556 g Fluor.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.0998 g Substanz ergaben mit CuO verbrannt bei 24° Celsius und 745 mm Druck 34.8 ccm N; entsprechend 0.03823128 g Stickstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand.

Wasserstoffbestimmung.

0.1820 g Substanz gaben mit CuO verbrannt 0.1410 g Wasser; entsprechend 0.01566666 Wasserstoff,

berechnet für $N_2H_4 2HFl$		p. c.	gefunden
Fl_2	= 38	52.777	53.21 %
N_2	28	38.888	38.30 %
H_6	6	8.333	8.607
M	= 72	99.998	100.117

Analyse des aus alkoholischer Lösung mit HFl gefällten Salzes.

Fluorbestimmung. Durch Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium aus einer mit kohlensaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit.

0.1273 g Substanz ergaben 0.1388 g Fluorcalcium entsprechend 0.0676205 Fluor.

Wasserstoffbestimmung.

0.1680 g gaben mit CuO verbrannt 0.1295 g H_2O; entsprechend 0.014388 g Wasserstoff.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.0882 g Substanz ergaben mit CuO verbrannt bei 24° Celsius und 745 mm Druck 31 ccm Stickstoff; entsprechend 0.0340566 N bei 0° und 760 mm,

berechnet für $N_2H_4 2HFl$	p. c.	gefunden in %
$Fl_2 = 38$	52.777	53.11
$N_2 = 28$	38.888	38.61
$H_6 = 6$	8.333	8.56
$M = 72$	99.998	100.28

Hydrazinbichlorid $N_2H_4 2HCl$.

Dieses Salz hat Curtius zuerst durch Umsetzung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbaryum dargestellt. Später haben Curtius und Jay dasselbe durch Kochen von Benzalazin mit Salzsäure gewonnen.[1])

$$N_2(CHC_6H_5)2 + 2H_2O + 2HCl = N_2H_4 2HCl + 2C_6H_5CHO$$

Benzalazin

Ich habe dasselbe durch Eindampfen von Hydrazinhydrat mit Chlorwasserstoffsäure gewonnen, ferner durch Einwirkung von Chlorgas auf Hydrazinhydrat. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass Hydrazinhydrat in eine Glocke gebracht wurde, in welche langsam Chlorgas eingeleitet wurde. Nach wenigen Minuten trat unter Gasentwicklung, die Ausscheidung der bekannten Octaëder ein. Der Prozess verläuft nach der Gleichung:

$$3N_2H_4H_2O + 4Cl = 2N_2H_4 2HCl + 3H_2O + N_2$$

Endlich wurde zu einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat Salzsäure hinzugefügt und hierdurch ebenfalls derselbe Körper ausgefällt. Die Eigenschaften des Hydrazinbichlorids sind schon früher von Curtius und Jay beschrieben worden. Die Chlorbestimmung stimmte auf die Formel $N_2H_4 2HCl$.

Diammoniumbibromid $N_2H_4 2HBr$.

Dieses Salz entsteht durch directes Eindampfen von $N_2H_4H_2O$ mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure. Versetzt man dagegen eine alkoholische Lösung von Hydrazinhydrat mit Bromwasserstoffsäure und fällt mit Aether aus, so entsteht das später zu beschreibende halbbromwasserstoffsaure Salz N_2H_4HBr. Das Dibromid schmilzt bei 195°. Ich habe die Verbindung auch durch Zersetzung von Benzalazin mit Bromwasserstoffsäure und durch Eindampfen von halbbromwasserstoffsaurem Hydrazin mit Bromwasserstoffsäure gewonnen.

1) Journal für praktische Chemie Band 39, Heft 1, Seite 30.

Analyse des Salzes aus Benzalazin mit Bromwasserstoffsäure gewonnen $N_2H_4 2HBr$.

Brombestimmung. Durch Fällen des aufgelösten Körpers mit einer sauren Silbernitratlösung.

0.1427 g Substanz ergaben mit Silbernitrat gefällt 0.275 Ag Br; entsprechend 0 11702 g Brom.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.1017 g gaben mit CuO verbrannt bei 20° Celsius und 743 mm Baromerstand 13.2 ccm Stickstoff; entsprechend 0.01475628 g Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck.

Wasserstoffbestimmung.

0 2120 g Substanz wurden mit $PbCrO_4$ verbrannt. Ergab 0.0615 H_2O entsprechend 0.0067777 g Wasserstoff

berechnet für $N_2H_4 2HBr$	p. c.	gefunden in %
$N_2 = 28$	14.43	14.509
$H_6 = 6$	3.09	3.223
$Br_2 = 160$	82.48	82.00
$M = 194$	100.00	99.732

Analyse des Salzes aus Hydrazinhydrat durch Eindampfen mit HBr gewonnen $N_2H_4 2HBr$.

Brombestimmung. Durch Fällen des aufgelösten Salzes mit einer sauren Silbernitratlösung.

0.1325 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.2557 Ag Br; entsprechend 0.108808 g Brom.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.2342 g Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 23° Celsius und 743 mm Barometerstand 30 ccm Stickstoff; entsprechend 0.0330360 g Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck.

Wasserstoffbestimmung.

0.2145 g gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.0620 g H_2O; entsprechend 0.006888 g Wasserstoff

berechnet für $N_2H_4 2HBr$	p. c.	gefunden in %
$N_2 = 28$	14.43	14.10
$H_6 = 6$	3.09	3.21
$Br_2 = 160$	82.48	82.11
$M = 194$	100.00	99.42

Analyse des Dibromids gewonnen aus $N_2H_4HBr + HBr$.

Brombestimmung. Durch Fällen des aufgelösten Salzes mit einer sauren Silbernitratlösung.

0.1853 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.3570 g AgBr; entsprechend 0.151914 g Brom.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.1425 g gaben mit CuO verbrannt bei 20° Celsius und 743 mm Barometerstand 18.4 ccm Stickstoff; entsprechend 0.02056936 g Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck.

Wasserstoffbestimmung.

0.2044 g gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.0587 g Wasser; entsprechend 0.0065222 g Wasserstoff

berechnet für $N_2H_4 2HBr$	p. c.	gefunden
$N_2 = 28$	14.43	14.434
$H_6 = 6$	3.09	3.19
$Br_2 = 160$	82.48	81.98
$M = 194$	100.00	99.604

Diammoniumbijodid $N_2H_4 2HJ$.

Merkwürdiger Weise entsteht dieses Salz weder durch Eindampfen einer Lösung von Hydrazinhydrat mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure noch beim Fällen einer alkoholischen, mit Jodwasserstoffsäure versetzten, Hydrazinhydratlösung mit Aether, noch beim Eindampfen des später noch zu beschreibenden $^1/_3$-jodwasserstoffsauren Salzes mit concentrirter HJ, sondern einzig und allein durch Zersetzung von Benzalazin mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Das Salz ist sehr hygroscopisch, färbt sich am Licht braun und schmilzt bei 220°.

Analyse von $N_2H_4 2HJ$.

Jodbestimmung. Durch Fällen der aufgelösten Substanz mit einer sauren Lösung von Silbernitrat.

0.2172 g Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt 0.3522 g AgJ; entsprechend 0.23289 g Jod.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.1325 g Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 20° Celsius und 740 mm Barometerstand 12 ccm N; entsprechend 0.0133596 g N bei 0° und 760 mm Druck.

Wasserstoffbestimmung.

0.2435 g Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.0494 g H_2O; entsprechend 0.00549 g Wasserstoff

berechnet für N_2H_42HJ	p. c.	gefunden
$N_2 = 28$	9.72	10.08
$H_6 = 6$	2.08	2.25
$J_2 = 254$	88.19	87.63
$M = 288$	99.99	99.96

Halbjodwasserstoffsaure Salze des Hydrazins.

Von den halogenwasserstoffsauren Salzen haben Curtius und Jay das Diammoniummonochlorid durch Erhitzen des Bichlorids auf 180° erhalten und schon beschrieben. Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, kann man dieses Salz nicht durch Einwirkung von freiem Chlor auf Hydrazinhydrat gewinnen. Es krystallisirt in langen Nadeln, die bei 89° schmelzen. In Alkohol sind sie schwer und in Wasser überaus leicht löslich.

Diammoniummonobromid.

Lässt man reines Hydrazinhydrat über Brom stehen, so zerfällt die Substanz vollständig unter Bildung von Stickstoff und Bromwasserstoffsäure, so dass nichts zurückbleibt. Lässt man dagegen Brom auf in Chloroform suspendirtes Hydrazinhydrat einwirken, so scheidet sich alsbald das Hydrazinmonobromid unter lebhafter Stickstoffentwicklung als weisse Krystallmasse aus. Aus Alkohol sind die Krystalle in balkenförmigen Säulen zu erhalten. Der Process verläuft nach der Gleichung

$$5N_2H_4H_2O + 4Br = 4N_2H_4HBr + 5H_2O + N_2$$

Dasselbe Salz gewinnt man, wenn man eine alkoholische Lösung von Hydrazinhydrat mit Bromwasserstoffsäure versetzt und mit Aether fällt, als weisses Pulver vom Schmelzpunkt 80°. Die Krystalle erscheinen im polarisirten Licht lebhaft anisotrop.

Analyse des Hydrazinmonobromids

gewonnen aus einer Lösung von Hydrazin in Chloroform durch Zusatz von Brom in Chloroform.

Brombestimmung: Durch Fällen mit einer sauren Silbernitratlösung.

0.1840 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.3037 g Ag Br; entsprechend 0.129202 Brom.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.1092 g gaben mit CuO verbrannt bei 729 mm Druck und 10° Celsius 23 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0264063 g N bei 0° und 760 mm Barometerstand.

Wasserstoffbestimmung.

0.2211 g Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.0900 g Wasser; entsprechend 0.0100 g H

berechnet für N_2H_4HBr		p. c.	gefunden in %
Br_1 =	80	70.79	70.21
N_2 =	28	24.77	24.214
H_5 =	5	4.42	4.52
	113	99.98	98.944

Analyse des Hydrazinmonobromids, erhalten durch Fällen einer alkoholischen, mit HBr versetzten Hydrazinhydratlösung mit Aether.

Brombestimmung. Durch Fällen mit einer sauren Silbernitratlösung.

0.1808 g Subst. gaben mit Silbernitrat gefällt 0.3022 AgBr; entsprechend 0.12859 Brom.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.1230 g Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 738 mm Druck und 20° Celsius 27.6 ccm Stickstoff; entsprechend 0.03064152 N bei 0° und 760 mm Barometerstand.

Wasserstoffbestimmung.

0.1587 g gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.0644 Wasser; entsprechend 0.0071555 Wasserstoff

berechnet für N_2H_4HBr		p. c.	gefunden in %
Br_1 =	80	70.79	71.13
N_2 =	28	24.77	24.91
H_5 =	5	4.42	4.50
M =	113	99.98	100.54

Hydrazinmonojodid N_2H_4HJ.

Versetzt man eine alkoholische Hydrazinhydratlösung mit Jod in Alkohol gelöst, so verschwindet die Farbe des Jods vollständig unter Stickstoffentwicklung bis zu einem Punkte, wo der nächste Tropfen der Jodlösung Gelbfärbung der ganzen Flüssigkeit erzeugt. Dampft man die alkoholische Lösung ein,

so krystallisirt das Monojodid N_2H_4HJ in langen farblosen Prismen aus, bis der letzte Tropfen der Flüssigkeit verdunstet ist. Hydrazinhydrat wurde auf Grund dieser Erscheinungen mit Jodlösung titrirt. 0.49 g Hydrazinhydratlösung verbrauchten 19.9 ccm Jodlösung, entsprechend 0.995 g Jod.

Hieraus folgt, dass fünf Molecüle Hydrazinhydrat vier Atome Jod verbrauchen, der Process also nach der Gleichung

$$5N_2H_4H_2O + 4J = 4N_2H_4HJ + 5H_2O + N_2$$

verläuft.

Dasselbe Salz erhält man durch Eindampfen einer wässerigen Lösung von Hydrazinhydrat mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, sowie durch Versetzen einer alkoholischen Hydrazinhydratlösung mit HJ und Fällen mit Aether. Das Salz schmilzt bei 127° und verpufft dann äusserst lebhaft. Geht durch Eindampfen mit Jodwasserstoffsäure nicht in das Bijodid über.

Hydrazinmonojodid durch directes Eindampfen mit Jodwasserstoffsäure gewonnen.

Jodbestimmung. Durch Fällen des aufgelösten Salzes mit einer sauren Silbernitratlösung.

0.2281 g Substanz gaben beim Fällen mit Silbernitrat 0.3343 g AgJ; entsprechend 0.18068 g Jod.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.1379 g gaben mit CuO verbrannt bei 19° Cels. und 744 mm Druck 21.6 ccm N; entsprechend 0.02429784 g N bei 0° und 760 mm Druck.

Wasserstoffbestimmung.

0.3104 g Substanz wurden mit $PbCrO_4$ verbrannt. Ergaben 0.0821 g H_2O; entsprechend 0.0091222 g H

berechnet für N_2H_4HJ	p. c.	gefunden in %
$N_2 = 28$	17.5	17.62
$H_5 = 5$	3.12	2.93
$J_1 = 127$	79.37	79.15
$M = 160$	99.99	99.70

Hydrazinmonojodid, durch Fällung einer alkoholischen mit HJ versetzten Hydrazinlösung mit Aether gewonnen.

Jodbestimmung. Durch Fällen des aufgelösten Salzes mit einer sauren Silbernitratlösung.

0.2580 g gaben beim Fällen mit Silbernitrat 0.3777 AgJ; entsprechend 0.20411 g Jod.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.1754 g Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 21° und 745 mm Barometerstand 27.6 ccm Stickstoff; entsprechend 0.03078780 g Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck.

Wasserstoffbestimmung.

0.2451 g gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.0730 g Wasser; entsprechend 0.008111 g Wasserstoff

berechnet für N_2H_4HJ	p. c.	gefunden in %
$N_2 = 28$	17.5	17.55
$H_5 = 5$	3.12	3.309
$J_1 = 127$	79.37	79.11
$M = 160$	99.99	99.969

Analyse des Monojodids, durch Titration einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat mit alkoholischer Jodlösung gewonnen.

Jodbestimmung. Durch Fällen des aufgelösten Salzes mit einer sauren Silbernitratlösung.

0.1088 g gaben beim Fällen mit Silbernitrat 0.1600 g AgJ; entsprechend 0.086468 g Jod.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.1110 g wurden mit CuO verbrannt bei 13° Celsius und 735 mm Druck; ergaben 17.2 ccm N, entsprechend 0.01964928 g N bei 0° und 760 mm Druck.

Wasserstoffbestimmung.

0.200 g wurden mit $PbCrO_4$ verbrannt. Ergaben 0.0587 g Wasser entsprechend 0.0065222 g Wasserstoff

berechnet für N_2H_4HJ	p. c.	gefunden
$N_2 = 28$	17.5	17.708
$H_5 = 5$	3.12	3.26
$J_1 = 127$	79.37	79.47
$M = 160$	99.99	100.438

Hydrazinmonojodid mit HJ weiter eingedampft.

Jodbestimmung. Durch Fällen des aufgelösten Salzes mit einer sauren Silbernitratlösung.

0.1120 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.1653 g AgJ; entsprechend 0.089332 g Jod.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.1434 g gaben mit CuO verbrannt bei 741 mm Druck und 21° Celsius 23 ccm N; entsprechend 0.0255139 g N bei 0° und 760 mm Druck.

Wasserstoffbestimmung.

0.2451 g gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.07300 g H_2O; entsprechend 0.008111 g Wasserstoff

berechnet für N_2H_4HJ		gefunden
	p. c.	
$N_2 = 28$	17.5	17.79
$H_5 = 5$	3.12	3.309
$J_1 = 127$	79.37	79.74
$M = 160$	99.99	100.839

Trihydrazinbijodid $N_6H_{12}2HJ$

Dieser merkwürdige Körper von ganz constanter Zusammensetzung entsteht, wenn man zu einer Auflösung von Hydrazinhydrat in wenig Alkohol nur solange Jod zusetzt, bis eine reichliche Ausscheidung von weissen Krystallen eintritt. Die überstehende Lösung nimmt weiter Jod auf, wobei sich das gewöhnliche Monojodid bildet. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Analysen von verschiedenen Darstellungen führten übereinstimmend zu der Formel N_3H_6HJ, eine Zusammensetzung, welche auf Grund der Constitution des Hydrazins verdoppelt werden muss. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich, krysallisirt aus Alkohol in grossen weissen Nadeln, welche bei 90° schmelzen und optisch zweiaxig sind.

Analyse des Trihydrazinbijodids.

Jodbestimmung. Durch Fällen mit einer sauren Silbernitratlösung.

1. 0.0943 g Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt 0.1250 g AgJ; entsprechend 0.067553 g Jod.
2. 0.1046 g Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt 0.1424 g AgJ; entsprechend 0.074937 g Jod.

Stickstoffbestimmung.

1. 0.1025 g Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 21° C. und 738 mm Druck, 22 ccm Stickstoff; entsprechend 0.0243034 g N bei 0° und 760 mm Druck.

2. 0.0667 g gaben mit CuO verbrannt bei 14,5° C. und 738 mm Druck 13.6 ccm Stickstoff; entsprechend 0.01550584 g N bei 0° und 760 mm Druck.

Wasserstoffbestimmung.

1. 0.1145 g Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.0447 g H_2O; entsprechend 0.004966 g Wasserstoff.
2. 0.2987 g Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.1018 g H_2O; entsprechend 0.011311 g Wasserstoff

berechnet für 3 $(N_2H_4)2HJ$	p. c.	gefunden in %	
$N_8 = 84$	23.86	1. 23.24	2. 23.71
$H_{14} = 14$	3.97	4.33	3.766
$J_2 = 254$	72.16	71.63	71.640
$M = 352$	99.99	99.20	99.136

Löst man das Trihydrazinbijodid in Wasser und dampft mit JH ein, so geht es in das beschriebene Hydrazinmonojodid, aber ebensowenig wie letzteres in das Bijodid über.

Analyse des erhaltenen Productes.

Jodbestimmung. Durch Fällen des aufgelösten Salzes mit einer sauren Silbernitratlösung.

0.1972 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.2904 g AgJ; entsprechend 0.1569 g Jod.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0.1106 g gaben mit CuO verbrannt bei 735 mm Druck und 13° C. 17.14 ccm Stickstoff; entsprechend 0.019590736 g Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck.

Wasserstoffbestimmung.

0.2350 g gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.0698 Wasser; entsprechend 0.007755 Wasserstoff

berechnet für N_2H_4HJ	p. c.	gefunden in %
$N_2 = 28$	17.5	17.71
$H_5 = 5$	3.12	3.30
$J_1 = 127$	79.37	79.58
$M = 160$	99.99	100.59

Das eigenthümliche Verhalten des Hydrazinhydrates gegenüber JH verdient ganz besonderes Interesse. Es zeigt sich dass man nur durch gewaltsame Zersetzung von einem

Hydrazincondensationsproduct, wie Benzalazin mit rauchender Jodwasserstoffsäure das normale Salz $N_2H_4\,2HJ$ erhalten kann, welches die übrigen Halogenwasserstoffsäuren beim Eindampfen mit Hydrazinhydrat in wässeriger Lösung schliesslich geben. Das bromwasserstoffsaure Salz N_2H_4, $2HBr$ bildete sich zwar auch nicht beim Fällen einer alkoholischen mit HBr versetzten Hydrazinlösung mit Aether, entsteht aber im Uebrigen beim Eindampfen sowohl des Hydrazinhydrates, als auch des Monobromids mit dieser Säure. Das Hydrazinmonojodid geht ebensowenig in das Bijodid über, wie letzteres durch Eindampfen von Hydrazinhydrat mit Jodwasserstoffsäure entsteht. Noch merkwürdiger aber ist die Existenz eines Jodides von der Zusammensetzung N_6H_{12}, $2HJ$, welches zwar in das gewöhnliche halbjodwasserstoffsaure Salz, aber ebenfalls nicht in das Hydrazinbijodid übergeführt werden kann.

Man hätte auf Grund dieser eigenthümlichen Thatsachen vielleicht annehmen dürfen, dass dem Hydrazinhydrat eine andere Molekulargrösse und zwar die dreifache des gewöhnlichen Diamids zukommt, als welches das Hydrazin offenbar in den vollständig gesättigten Salzen fungirt. Man kann dem Hydrazinhydrat selbst unter Annahme des einfachen Moleculs entweder die Constitutionsformel:

Formel I

III

NH_2

|

NH_3OH

V

oder

Formel II

NH_3 \

| O

NH_3 /

zutheilen.

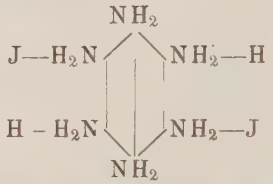
Die Formel II ist unwahrscheinlich, weil die Hydrazinsalze mit sauerstofffreien Säuren niemals Sauerstoff enthalten. Wollte man dieselbe gelten lassen, so würden die Diammoniummonobromide nach der Formel

$$\begin{matrix} NH_2Br \\ \| \\ NH_2H \end{matrix}$$

zusammengesetzt sein, also ein doppelt gebundenes Stickstoffatom enthalten. Nach der Formel I ist die Annahme eines drei- und eines fünfwerthigen Stickstoffatoms geboten, eine Annahme, mit welcher die Existenz der Monohalogenide leichter in Einklang zu bringen ist

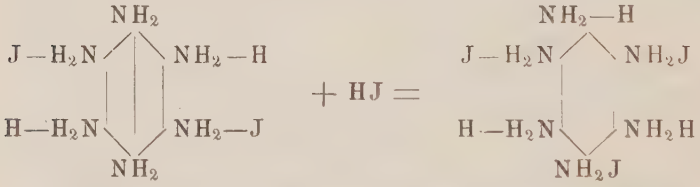
III
NH_2
|
$NH_2HJ.$
V

Die Existenz des Trihydrazinbijodids d. h. die Vereinigung von drei Molekülen Hydrazin mit zwei Molekülen Halogenwasserstoffsäure zu einem gut characterisirten Individuum lässt sich aber auf rationellem Wege nur erklären, wenn man für dieses Salz die Constitutionsformel

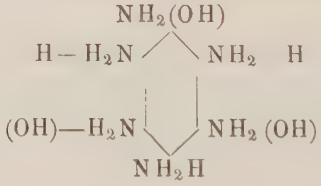


annimmt.

Dieses Salz geht beim Eindampfen mit Leichtigkeit in das Monojodid über, ein Vorgang, den man sich unter Benutzung obenstehenden Formelbildes zwanglos erklären kann, wenn man für die monohalogenwasserstoffsauren Salze ebenfalls die dreifache Molekulargrösse annimmt.



Die Unfähigkeit des Monojodids beim Eindampfen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in das Bijodid überzugehen, spricht ausserordentlich für die Auffassung, dass in diesen Salzen eine Art von widerstandsfähigerem Kern angenommen werden kann. Dem Hydrat des Hydrazins kann dementsprechend die Formel



zukommen.

In alkoholischer Lösung bleibt ja auch das Monobromid gegen die Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure unempfindlich.

Das Hydrazinbijodid kann aber thatsächlich durch Zersetzung des Benzalazins mit rauchender Jodwasserstoffsäure dargestellt werden.

Durch die zuletzt beschriebenen experimentellen Thatsachen bin ich hauptsächlich bewogen worden, noch der directen Bestimmung der Moleculargrösse des Hydrazinhydrates ausführlich näher zu treten. Trotzdem man nach den vorhin gemachten Angaben über die experimentellen Daten bei der Bestimmung der Moleculargrösse des Hydrazinhydrates nur annehmen darf, dass diesem Körper bei niederer Temperatur wenigstens die einfache Moleculargrösse $N_2 H_4 H_2 O$ zukommt, wurden dennoch Versuche unternommen, um einen Einblick in die Moleculargrösse seiner Salze durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser nach Raoult zu gewinnen.

Die Versuche wurden mit einem Apparate von E. Beckmann mit 100theiligem Thermometer ausgeführt und von jeder Salzlösung drei verschiedene Concentrationen mit steigendem Procentgehalt versucht.

Bestimmung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch die Halogenwasserstoffsauren Salze des Hydrazins.

Angewandte Lösung	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
a) Halbbromwasserstoffsaures Hydrazin $N_2 H_4 H Br$.				
α) Durch Zusatz von Brom zu einer Lösung von Hydrazin in Chloroform.				
1. 0.1446	0.9731	5.26	4.950	0.310
2. 0.3429	2.3077	5.26	4 550	0.710
3. 0 6172	4.113	5.26	4.050	1.210
berechnet auf $N_2 H_5 Br$		berechnet auf $\frac{N_2 H_5 Br}{2}$		gefunden
1. M = 113		56.5		59.641
2. M = 113		56.5		61.75
3. M = 113		56.5		64.6
β) Durch Fällung einer alkoholischen Lösung (mit H Br) mit Aether.				
1. 0.0927	0.6253	5 26	5 07	0.19
2. 0.2301	1.552	5.26	4.80	0.46
3. 0.4082	2.753	5.26	4.45	0.81

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung

berechnet auf N_2H_5Br | berechnet auf $\frac{N_2H_5Br}{2}$ | gefunden

		1. 62.51
$M = 113$	56.5	2. 64.03
		3. 64.41

b) Halbjodwasserstoffsaures Salz N_2H_5J.

α) Durch Titration von Hydrazin in alkoholischer Lösung mit Jod.

$5(N_2H_4H_2O) + 4J$ S. P. 127°

1. 0.1442	0.9569	5.26	5.03	0.23
2. 0.3487	2.344	5 26	4.75	0.51
3. 0.5478	3.629	5.26	4.46	0.80

berechnet auf N_2H_5J | berechnet auf $\frac{N_2H_5J}{2}$ | gefunden

		1. 79.04
$M = 160$	80	2. 87.4
		3. 86.07

β) Durch Fällen einer alkoholischen mit J H versetzten Hydrazinlösung mit Aether.

3. 0.1066	0.71828	5.26	5.09	0.17
2. 0.2857	1.925	5.26	4.835	0.425
1 0.4966	3.346	5.26	4.540	0.720

berechnet auf N_2H_5J | berechnet auf $\frac{N_2H_5J}{2}$ | gefunden

		1. 80.275
$M = 160$	80	2. 86.07
		3. 88.16

c) Titration von Hydrazinlösung mit Jod

$5(N_2H_4H_2O) + 2J$ S. P. 90°

1. 0.0666	0.4470	5.26	5.135	0.125
2. 0.1572	1.0551	5.26	4.985	0.275
3. 0.33020	2.2163	5.26	4.710	0.550

berechnet für $3(N_2H_4), 2HJ$ | berechnet für $\frac{3(N_2H_4), 2HJ}{5}$ | gefunden

		1. 66.5
$M = 352$	70.4	2. 72.77
		3. 76.38

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung

d) Doppelthalogenisirte Salze des Hydrazins.

1) Hydrazinbifluorhydrat $(N_2H_4)2HFl$.

1. 0.0735	0.4959	5.26	4.99	0.27
2. 0.1350	0.91083	5.26	4.83	0.43
3. 0.2170	1.4640	5.26	4.615	0 645

berechnet für $N_2H_4\,2\,H\,Fl$ berechnet für $\frac{N_2H_4\,2\,H\,Fl}{2}$ gefunden

1. 34.884
2. 40.242
3. 42.94

$M = 72$ 36

2) Hydrazinbichlorhydrat $N_2H_4\,2\,H\,Cl$.

1. 0.0876	0.5901	5.26	4.86	0.40
2. 0.1970	1.327	5.26	4.40	0.86
3. 0.3516	2.368	5.26	3.71	1.55

berechnet für $N_2H_4\,2\,H\,Cl$ berechnet für $\frac{N_2H_4\,2\,H\,Cl}{4}$ gefunden

1. 27.93
2. 29.317
3. 28.88

$M = 105$ 26.2

3) Hydrazinbibromhydrat durch directes Eindampfen gewonnen $N_2H_4\,2\,H\,Br$.

1 0.1480	0.9991	5.26	4.890	0.370
2. 0.3492	2.357	5.26	4.42	0.84
3. 0.5241	3.538	5.26	3.99	1.27

berechnet auf $N_2H_4\,2\,H\,Br$ berechnet auf $\frac{N_2H\,4,\,2\,H\,Br}{4}$ gefunden

1. 51.3
2. 53.2
3. 52.82

$M = 194$ 48.5

4) Hydrazinbibromhydrat aus Benzalazin gewonnen.

1. 0.0789	0.53215	5.26	5.07	0.19
2. 0.1570	2.715	5.26	4.870	0.390
3. 0.3095	2.0874	5.26	4.49	0.77

berechnet für $N_2H_4\,2\,H\,Br$ berechnet für $\frac{N_2H_4\,2\,H\,Br}{4}$ gefunden

1. 51.3
2. 53.2
3. 52.82

$M = 194$ 48.5

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
5) Hydrazinbijodhydrat aus Benzalazin gewonnen.				
1. 0.1245	0.8406	5.26	5.04	0.220
2. 0.2595	1.752	5.26	4.83	0.43
3. 0.4619	3.118	5.26	4.510	0.750

berechnet auf $N_2H_4\,2HJ$ berechnet auf $\frac{N_2H_4\,2HJ}{4}$ gefunden

$M = 288$ 72

1. 72.58
2. 77.406
3. 78.983

Es zeigte sich, dass bei allen Salzen eine Dissociation in Base und Säure eintrat und zwar ergab sich folgendes:

I. Die halbhalogenwaserstoffsauren Salze zeigen sämmtlich in wässriger Lösung die halbe Moleculargrösse der einfachen Zusammensetzung $\frac{N_2H_4HR}{2}$

II. Das Drittel-jodwasserstoffsaure Salz $N_6H_{12}\,2HJ$ entsprach in wässriger Lösung der Moleculargrösse $\frac{N_6H_{12}\,2HJ}{5}$, was einer Zersetzung in drei Molecule Hydrazinhydrat und zwei Molecule Säure entspricht.

III. Die gewöhnlichen Salze mit zweibasischer Säure (es wurde nur $N_2H_4H_2SO_4$ analysirt) ergaben in wässriger Lösung wie die halbhalogenwasserstoffsauren Salze die Moleculargrösse $\frac{N_2H_4H_2SO_4}{2}$; ebenso verhält sich das Diammoniumbifluorid, es zeigt in wässriger Lösung die Formel $\frac{N_2H_4\,2HFl}{2}$

IV. Die vollständig gesättigten halogenwasserstoffsauren Salze mit Ausnahme des Hydrazinbifluorids zeigen ganz abnormes Verhalten in wässriger Lösung. Man erhält nur den vierten Theil, der nach der einfachsten Formel erwarteten Moleculargrösse $\frac{N_2H_4\,2HR}{4}$

Man kann sich letztere Erscheinung nur erklären, wenn man annimmt, dass ein Molecul Bihalogenwasserstoffsaures Salz in wässriger Lösung in zwei Atome NH_3 und 2 Atome Halogen nach der Gleichung $\begin{vmatrix} NH_2HJ \\ NH_2HJ \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} NH_3 & J \\ NH_3 & J \end{vmatrix}$ zerfällt.

Durch diese Moleculargewichtsbestimmung der Hydrazinsalze nach Raoult's Methode wurde also wirklich für den Körper $N_6H_{12}2HJ$ eine Bestätigung für diese Formel gefunden. Trotzdem ist man auf Grund sämmtlicher Untersuchungen doch nur anzunehmen berechtigt, dass dass Hydrazinhydrat wirklich Diamidhydrat ist, dem Diamid also sowohl in der Gestalt seines Hydrates als seiner Salze die Molecularformel N_2H_4 zuzusprechen ist.